

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110169

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-225402

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2001

(72)Inventor : YAMAKAWA MASAHIRO
SUZUKI TAKAO
YAMAMOTO AKIHISA

(30)Priority

Priority number : 2000225456 Priority date : 26.07.2000 Priority country : JP

(54) BINDER FOR ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND USE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a binder for manufacturing electrodes of a lithium ion secondary battery which is excellent in electrical and chemical stability.

SOLUTION: The binder for the electrodes of the lithium ion secondary battery comprises polymers having the following characteristics: (1) a structural unit derived from a monofunctional ethylene unsaturated carboxylic acid ester monomer (a); a structural unit derived from an ethylene unsaturated carboxylic acid monomer (b); and a structural unit derived from a methacrylonitrile monomer (c), (2) (the structural unit (a) + the structural unit (c))/the structural unit (b)=99.9-1.5 by weight, (3) the total of the structural unit (a), the structural unit (b) and the structural unit (c) is 70 wt.% or more to all structural units in polymers, (4) the polymers do not substantially have structural units derived from an ethylene carbon hydride monomer and a diene monomer. The battery is manufactured by using the binder.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the binder for lithium ion secondary cell electrodes, and its use.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the spread of personal digital assistants, such as a notebook sized personal computer, a cellular phone, PDA, is remarkable. And the rechargeable lithium-ion battery has been used abundantly at the rechargeable battery used for these power supplies. The rechargeable lithium-ion battery using the electrolysis solution which is dissolving the lithium ion in the rechargeable lithium-ion battery, etc. There are a lithium polymer secondary battery using a gel electrolyte, a solid type lithium secondary battery using the electrolyte of the solid state, a nonaqueous system electric double layer capacitor using movement of the lithium ion, etc. instead of an electrolysis solution. By the way, a miniaturization, slimming down, a weight saving, and highly efficient-ization are following such a personal digital assistant quickly. In connection with this, the same demand is carried out also to the rechargeable lithium-ion battery (it may only be hereafter called a cell), and also low cost-ization is called for strongly. As an electrode for rechargeable lithium-ion batteries (it may only be hereafter called an electrode), what held the active material to the charge collector with the binder is most generally used conventionally. Although polyvinylidene fluoride (it may be hereafter called PVDF) is industrially used abundantly as such a binder for electrodes, the binder using PVDF has not performed sufficient correspondence for today's request level about highly-efficient-izing of a cell. It is guessed that this is a thing resulting from the lowness of the binding property of PVDF.

[0003]Then, it asks for a more highly efficient cell, development of the binder replaced with PVDF is performed briskly, and the polymer manufactured using the monomer which has polar groups, such as ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester, especially is widely studied at the point excellent in the binding property of a charge collector and an active material. For example, using as a binder the polymer (JP,8-287915,A) produced by carrying out copolymerization of the vinyl monomer which has acrylic ester or a methacrylic-acid-ester monomer, an acrylonitrile monomer, and an acid component at least is proposed. If the anode and negative electrode of a cell are manufactured using such a binder, since the binding property of an active material and a charge collector and the binding property of active materials are better than PVDF, the outstanding battery capacity, i.e., a good charge-discharge cycle characteristic, and high capacity can be obtained. Since an active material is held for the amount of the binder used also a small quantity at a charge collector as compared with what uses PVDF as a binder, a weight saving is possible for such a binder. Since polymer which is a binder raw material is cheap, low-cost-izing is also possible.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Polymer containing the structural unit of the ethylenic-

unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin replaced with PVDF mentioned above contains the structural unit of acrylonitrile monomer origin. However, the cell using the electrode manufactured considering polymer containing the structural unit of acrylonitrile monomer origin as a binder as a result of this invention person's examination, Although excelled in the charge-discharge cycle characteristic in 20-25 ** room temperature conditions to be sure, when it was used especially as a binder of an anode, it became clear that the charge-discharge cycle characteristic in not less than 60 ** fell substantially. And this cause guessed that this invention persons were in the electrochemical reactant height of a binder.

[0005]As a result of inquiring wholeheartedly so that this invention persons may get the rechargeable lithium-ion battery excellent in the charge-discharge cycle characteristic in an elevated temperature, as a binder for electrodes, When the low specific polymer of electrochemical reactivity measured by cyclic voltammetry (it may be hereafter called valve flow coefficient) was used, it finds out that the charge-discharge cycle characteristic in the elevated temperature of a cell improves, and came to complete this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, as the first invention in this way A structural unit of (1) monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (a), It has a structural unit of ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid monomer origin (b), and a structural unit of methacrylonitrile monomer origin (c), (2) — (structural unit (a) + structural unit (c)) / structural unit (b) = 99.9 - 1.5 (weight ratio). (3) The sum total of a structural unit (a), a structural unit (b), and a structural unit (c) is 70 % of the weight or more to a whole structure unit of polymer, (4) A structural unit of ethylene nature hydrocarbon monomer origin and a structural unit of diene system monomer origin are provided by binder for lithium ion secondary cell electrodes which consists of polymer which it does not have substantially, and them as the second invention, A binder composition for lithium ion secondary cell electrodes, wherein the binder concerned is distributing with particle state in carrier fluid of 80-350 ** of boiling points in atmospheric pressure is provided, A slurry for lithium ion secondary cell electrodes which contains binder concerned and an active material as the third invention is provided, and an electrode for rechargeable lithium-ion batteries by which it comes to hold an active material layer containing a binder and an active material at a charge collector as the fourth invention is provided, As the fifth invention, a rechargeable lithium-ion battery which has the electrode concerned is provided.

[0007]

[Embodiment of the Invention]This invention is explained in full detail below.

The binder of binder this invention 1. Structural unit of monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (a). It is polymer which has a structural unit (c) of the structural unit of (it may be hereafter called (a)) and ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid monomer origin (b), (it being hereafter called (b)), and methacrylonitrile monomer origin, and (it being hereafter called (c)). (— (a)+(c))/(b) — 99.9-1.5 — it is 99.5-2 preferably and is 99-2 more preferably (weight ratio). The rate of the sum total of (a), (b), and (c) is 80 % of the weight or more preferably 70% of the weight or more among the whole structure unit of polymer.

[0008]Polymer in connection with this invention does not include substantially the structural unit of ethylene nature hydrocarbon monomer origin, such as ethylene and propylene, and the structural unit of the diene monomer origin of butadiene, isoprene, etc. When it has these structural units, electrochemical stability may fall.

[0009]Polymer in connection with this invention is less than 20% of the weight of a rate preferably less than 30% of the weight among the constitutional units of all the, It is structural units other than the structural unit of ethylene nature hydrocarbon monomer origin, or the structural unit of diene monomer origin, and may have structural units other than (a), (b), and (c) as arbitrary structural units. As most desirable arbitrary structural units, the structural unit of polyfunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (it may be hereafter called (d)) and the structural

unit of cross-linking monomer origin, such as divinylbenzene, can be mentioned. A "polyfunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer" means a carboxylate monomer including at least two ethylene nature unsaturated bonds. Although structural units (henceforth other structural units) other than the structural unit of (d) and cross-linking monomer origin can also be made to exist among arbitrary structural units in polymer in connection with this invention, The rate is less than 15% of the weight of a rate more preferably less than 20% of the weight less than 30% of the weight to the whole structure unit of polymer. As for other structural units, not existing substantially is most desirable in order to secure high electrochemical stability.

[0010]In this invention, as an example of the monomer which gives the structural unit of monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (a), Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, acrylic acid isopropyl, Acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic acid n-amyl, Acrylic acid isoamyl, acrylic acid n-hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid alkyl ester in which alkyl groups, such as acrylic acid hydroxypropyl and acrylic acid lauryl, may have a substituent; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, methacrylic acid isopropyl, N-butyl methacrylate, methacrylic acid isobutyl, methacrylic acid n-amyl, Methacrylic acid alkyl ester in which alkyl groups, such as methacrylic acid isoamyl, methacrylic acid n-hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacrylic acid hydroxypropyl, and lauryl methacrylate, may have a substituent;

[0011]Crotonic acid methyl, ethyl crotonate, crotonic acid propyl, crotonic acid butyl, Crotonic acid isobutyl, crotonic acid n-amyl, crotonic acid isoamyl, Crotonic acid alkyl ester in which alkyl groups, such as crotonic acid n-hexyl, crotonic acid 2-ethylhexyl, and crotonic acid hydroxypropyl, may have a substituent; Dimethylaminoethyl methacrylate, Dialkylamino group content methacrylic acid ester, such as diethylaminoethyl methacrylate; Methoxy polyethylene-glycol methacrylate, Ethoxypolyethylene-glycol methacrylate, methoxy polyethylene-glycol acrylate, Ethoxypolyethylene-glycol acrylate, methoxy diethylene-glycol methacrylate, Ethoxydiethylene-glycol acrylate, methoxy dipropylene glycol methacrylate, Methoxy dipropylene glycol acrylate, methoxy ethyl methacrylate, Methoxy ethyl acrylate and 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, butoxyethylmethacrylate, butoxy ethyl acrylate, phenoxy ethyl methacrylate, And alkoxy group content monocarboxylic acid ester, such as phenoxy ethyl acrylate; acrylic ester; etc. which have phosphate residue, sulfonic acid residue, boric acid residue, etc. (meta) are mentioned to the alkyl group of acrylic acid alkyl ester or methacrylic acid alkyl ester. Also in these monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomers, acrylic acid alkyl ester and methacrylic acid alkyl ester are preferred, and the carbon number of these alkyl parts is mentioned as an example in which 1-12, and the thing that are 2-8 preferably are especially preferred. These monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomers may be used independently, or may use two or more sorts together.

[0012]In this invention, as an example of the monomer which gives the structural unit of ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid monomer origin (b), Ethylene nature unsaturation dicarboxylic acid monomers, such as ethylene nature unsaturated monocarboxylic acid monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, and crotonic acid, maleic acid, fumaric acid, citraconic acid, mesaconic acid, glutaconic acid, and itaconic acid, are mentioned. Ethylene nature unsaturation monocarboxylic acid, such as acrylic acid and methacrylic acid, is preferred also especially in these. The monomer which gives (c) in this invention is a methacrylonitrile. What has a structural unit of methacrylonitrile monomer origin has low electrochemical reactivity at valve flow coefficient measurement at 70 **, and the cell obtained using such a binder has a good charge-discharge cycle characteristic in an elevated temperature.

[0013]The binder of this invention has preferred polymer which has a structural unit of polyfunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (d) in addition to the above (a), (b), and (c). As a monomer which gives such (d), Tori methacrylic acid ester, such as dimethacrylate ester; trimethylolpropanetrimethacrylate, such as ethylene glycol dimethacrylate and

diethylene-glycol dimethacrylate; Polyethylene-glycol diacrylate, diacylic ester [such as 1,3-butylene-glycol diacrylate,]; -- doria, such as trimethylolpropane triacrylate, -- krill acid ester; -- triethylene glycol dimethacrylate. Tetraethylene glycol dimethacrylate, pentaethylene glycol dimethacrylate, Hexaethylene glycol dimethacrylate, heptaethylene glycol dimethacrylate, Octaethylene glycol dimethacrylate, tripropylene glycol dimethacrylate, Tetrapropylene glycol dimethacrylate, pentapropylene glycol dimethacrylate, Polyalkylene glycol dimethacrylate, such as hexapropylene glycol dimethacrylate, heptapropylene glycol dimethacrylate, and octapropylene glycol dimethacrylate, Compound; etc. which changed a part of these methacrylate into acrylate are mentioned. (d) to the whole structure unit of polymer which is a binder of this invention 30 or less % of the weight, 20 or less % of the weight, since 15 or less % of the weight and the charge-discharge cycle characteristic in the elevated temperature stable 0.1% of the weight or more when 0.5 % of the weight or more existed at 1% of the weight or more of a rate more preferably are obtained more preferably, it is preferably desirable.

[0014]The example of desirable polymer of using as a binder of this invention is shown below. Although these may be [non-crosslinked polymer] crosslinked polymer, since it is in the tendency to excel in electrolysis solution-proof nature etc., it is preferred that it is crosslinked polymer. Crosslinked polymer is obtained by manufacturing the polymer illustrated below under the cross-linking monomer existence of an adequate amount. 2-ethylhexyl acrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl acrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Butyl acrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethylene glycol dimethacrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / acrylic acid hydroxypropyl / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Diethylaminoethyl acrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Methoxy polyethylene glycol monomethacrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Crotonic acid 2-ethylhexyl / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl crotonate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl acrylate / polyethylene-glycol diacrylate / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Butyl acrylate / divinylbenzene / acrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / acrylic acid / maleic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / itaconic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / acrylic acid / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / itaconic acid / methacrylonitrile copolymer [0015]2-ethylhexyl acrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl methacrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Butyl acrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethylene glycol dimethacrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / acrylic acid hydroxypropyl / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Methoxy polyethylene glycol monomethacrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, Crotonic acid 2-ethylhexyl / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl crotonate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / ethyl acrylate / polyethylene-glycol diacrylate / methacrylic acid / methacrylonitrile copolymer [0016]2-ethylhexyl acrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl methacrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, Butyl acrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethylene glycol dimethacrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / acrylic acid hydroxypropyl / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, Methoxy polyethylene glycol monomethacrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, Crotonic acid 2-ethylhexyl / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl crotonate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl methacrylate / ethyl acrylate / polyethylene-glycol diacrylate / crotonic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-ethylhexyl acrylate / ethyl methacrylate / itaconic acid / methacrylonitrile copolymer, butyl acrylate / itaconic acid / methacrylonitrile copolymer, 2-

ethylhexyl acrylate / ethylene glycol dimethacrylate / itaconic acid / methacrylonitrile copolymer is mentioned.

[0017]In order for the cell to be excellent also in the charge-discharge cycle characteristic in 60 **, it is important that a binder is electrochemically stable at 60 **. This electrochemical stability can be measured with cyclic voltammetry. When according to this method potential is scanned with constant speed in a sample and oxidation reaction and a reduction reaction arise, a peak current value is calculated. The substance which produces oxidation reaction and a reduction reaction will be contained in a sample, so that this peak current value is high. The binder used for a rechargeable battery is exposed to repeated charge and discharge. When cyclic voltammetry (valve flow coefficient) is repeated, in order that the electrode manufactured using the binder as a high peak current value gradually shown may tend to cause oxidation reaction or a reduction reaction by charge and discharge, even if it uses such an electrode, only the cell inferior to a charging and discharging characteristic is given. Therefore, the binder of this invention is valve flow coefficient measurement (a measuring method is a postscript) in 70 ** atmosphere, The current value at the 5th time 4.6 volts when the potential scan from 3 volts to 5 volts is repeated 5 times of below $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ is [below $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$] below $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ more preferably.

[0018]It can be used into arbitrary fluid media as a binder composition of this invention which was distributed in the shape of particles and which is mentioned later, and also the binder of such this invention can also be used as a binder composition which dissolved in the organic solvent. It can use together with other binders and can also use.

[0019]2. In binder composition this invention, the binder composition is distributed in carrier fluid with a binder of this invention mentioned above specific in the shape of particles. Among the binder composition of this invention, the amount of polymer particles is the amount of solid content, and is 0.5 to 60 % of the weight more preferably 0.5 to 70% of the weight 0.2 to 80% of the weight based on constituent weight.

[0020]Even if the binder particles used for the binder composition of this invention are particles which consist of single polymer, they may be compound polymer particles which consist of two or more sorts of polymer. Although compound polymer particles take variant structure, This variant structure is a structure (refer to drawing 6 given in the 17th page especially ["Adhesion" 34 No. 1 the 13th - a 23 page statement,]) usually called core shell structure, a composite construction, localization structure, top-joint-like structure, small poulp-like structure, raspberry-like structure, etc. in the field of latex.

[0021]What is necessary is just to check that polymer which is a binder exists as particles with a transmission electron microscope, an optical microscope, etc. among the binder composition of this invention. 0.001 micrometer - 500 micrometers of volume average particle diameter of particles are 0.01 micrometer - 200 micrometers preferably. Volume average particle diameter can be measured using a Coulter counter or a micro track.

[0022]The method in particular of manufacturing the binder composition of this invention is not restricted. When carrier fluid is an organic liquefied substance, after a polymer particle manufactures the water dispersing element of the polymer distributed by water by the usual method from the goodness of manufacturing efficiency, etc., the method of replacing the water in the water dispersing element of polymer by a specific organic liquefied substance is mentioned. As a substituting method, after adding an organic dispersion medium to the water dispersing element of polymer, the method of removing the moisture in carrier fluid by distillation, the dispersion medium phase converting method, etc., etc. are mentioned.

[0023]The manufacturing method in particular of the water dispersing element (it may be hereafter called latex) of polymer is not restricted, but can be manufactured with an emulsion polymerization method or a suspension polymerization method. In addition, the binder composition of direct this invention can also be manufactured by the distributed polymerizing method. Polymerization conditions, such as additive agents, such as an emulsifier, a dispersing agent, a polymerization

initiator, and a polymerization auxiliary agent, polymerization temperature, and time, just also choose arbitrarily what is generally used, and quantity also with the common amount used may be sufficient as them. When polymerizing, what is called seed polymerization that adopts seed particles can also be performed. What is necessary is just to adopt the method (2 step-polymerization method) of polymerizing one or more sorts of arbitrary monomer components with a conventional method, for example, and adding one or more sorts of remaining monomer components, and polymerizing with a conventional method succeedingly, etc., in order for a binder to obtain what is compound polymer particles. The water dispersing element of polymer adds a suitable basic aqueous solution, and in pH, it is preferred in order [if it adjusts to the range of 5-9 preferably,] to raise the binding property of a charge collector and an active material, 4-11, and.

[0024]The carrier fluid used for preparation of the binder composition of this invention may be water, or may be an organic liquefied substance, and 80-350 ** of 100-300 ** carrier fluid is usually preferably chosen for the boiling point in atmospheric pressure. As desirable carrier fluid, the following are illustrated in an organic liquefied substance. The number in () after a carrier fluid name is the boiling point (**) in atmospheric pressure, and is the value which rounded off or omitted below the decimal point.

[0025]Alcohols, such as hydrocarbon;2-ethyl-1-hexanols (184), such as n-dodecane (216), decahydronaphthalene (189-191), and a tetralin (207), and 1-nonanol (214); Holon (197), Ketone, such as an acetophenone (202) and isophorone (215); Benzyl acetate (213), Isopentyl butyrate (184), gamma-butyrolactone (204), methyl lactate (143), Ester species, such as ethyl lactate (154) and butyl lactate (185); O-toluidine (200), Amines, such as m-toluidine (204) and p-toluidine (201); N-methyl-2-pyrrolidone (202), Sulfoxide sulfones, such as amide [, such as N,N-dimethylacetamide (194) and dimethylformamide (153),], dimethyl sulfoxide (189), and sulfolane (287), are mentioned. Especially as carrier fluid, water, N-methyl-2-pyrrolidone, methyl lactate, and ethyl lactate are preferred.

[0026]As for the binder composition of this invention, it is preferred from a point of the binding durability of an electrode that the solubility over an electrolysis solution is low. Binding durability may influence a charge-discharge cycle characteristic. The solubility to an electrolysis solution is expressed with the gel content of binder polymer. This gel content is expressed in units of insoluble matter percentage of polymer to the electrolysis solution which is dissolving in ethylene carbonate/diethyl carbonate =50 / 50 (volume ratio in 20 **) mixed liquor by the concentration whose LiPF_6 is 1 mol/l. The gel content of binder polymer of this invention is 70 to 100 % of the weight more preferably 60 to 100% of the weight 50 to 100% of the weight. A charge-discharge cycle characteristic is good in gel content being this range.

[0027]Additive agents which raise the paint nature of the slurry for cell electrodes later mentioned to a binder composition in this invention, such as a viscosity controlling agent and a plasticizer, can be used together. As these additive agents, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, Cellulose type polymer, such ammonium salt, and alkali metal salt, such as hydroxypropylcellulose, Alkali metal salt and ammonium salt of poly(meta) acrylic acid, such as poly (meta) sodium acrylate; Polyvinyl alcohol, Polyethylene oxide, a polyvinyl pyrrolidone, acrylic acid, or the copolymer of acrylate and vinyl alcohol, A maleic anhydride, maleic acid or fumaric acid, and the copolymer of vinyl alcohol, Denaturation polyvinyl alcohol, denaturation polyacrylic acid, a polyethylene glycol, Polycarboxylic acid, polyacrylonitrile, a polymethacrylonitrile, ethylene-vinyl alcohol copolymer, acetic acid vinyl polymer; fluorine system polymer; like polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, and pentafluoropropylene, etc. are mentioned. The using rate of these additive agents can be chosen freely if needed. It may be dissolving in a binder composition and these polymer does not need to be particle shape. Also in these, it is preferred especially to use an electrochemical stability high additive agent about the additive agent which remains to an electrode eventually.

[0028]3. The slurry for cell electrodes of slurry this invention for cell electrodes contains the binder of this invention, and the additive agent used [the active material or if needed] mentioned later.

Especially the preparing method should just mix the thing which is not restricted, for example, made arbitrary media dissolve or distribute the binder of this invention, and an active material and an additive agent. Also in the slurry for cell electrodes of this invention, the thing containing especially the binder composition and active material of this invention is excellent in a charging and discharging characteristic, and preferred.

[0029] If used with the usual rechargeable lithium-ion battery, an active material can be used even if it is any. As negative electrode active material, conductive polymers, such as carbonaceous materials, such as amorphous carbon, graphite, natural graphite, MCMB (meso carbon micro beads), and a pitch based carbon fiber, and poly acene, a composite metal oxide, other metallic oxides, etc. are illustrated.

[0030] As positive active material, TiS_2 , TiS_3 , amorphous MoS_3 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$, amorphous $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, Lithium containing compound metal oxides, such as metallic sulfide and metallic oxides, such as MoO_3 , V_2O_5 , and V_6O_{13} , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , and LiMn_2O_4 , etc. are illustrated. The composition ratio of the element which constitutes these metallic compounds is shifted from stoichiometric composition in many cases. Organic system compounds, such as conductive polymers, such as polyacethylene and Poly p-phenylene, can also be used.

[0031] Although not restricted, especially the quantity of the active material in the slurry for cell electrodes of this invention is blended so that a binder pair may be carried out and it may usually increase 3 to 500 times more preferably two to 500 times one to 1000 times by a weight reference. When there are too few amounts of active materials, the function as an electrode may become insufficient. If there are too many amounts of active materials, it will not be enough fixed to a charge collector, but an active material will be easily omitted. It can also be adjusted and used for the concentration which adds water and the organic liquefied substance which are carrier fluid to the slurry for electrodes, and is easy to apply to a charge collector.

[0032] The same viscosity controlling agent and plasticizer as having illustrated by the paragraph of the binder composition to the slurry of this invention may be added if needed, and carbon, such as graphite and activated carbon, a conducting material like a metal powder, etc. can be added in the range which does not check the purpose of this invention.

[0033] 4. It comes to hold the active material layer in which the electrode of lithium ion secondary cell electrode this invention contains the binder and active material of above-mentioned this invention at a charge collector. Such an electrode is manufactured by applying the slurry of this invention mentioned above, for example to charge collectors, such as a metallic foil, drying and fixing an active material to a collector surface. the electrode of this invention -- an anode and a negative electrode -- although it may be any, higher efficacy is shown when especially an anode is used. A charge collector will not be restricted especially if it consists of conductive materials, but metal things, such as iron, copper, aluminum, nickel, and stainless steel, are usually used for it. Although shape in particular is not restricted, either, a sheet shaped thing about 0.001–0.5 mm thick is usually used.

[0034] The coating method in particular to the charge collector of a slurry is not restricted, either. For example, it is applied by a doctor blade method, a dip method, the reverse roll method, the Dailekh trawl method, the photogravure method, the extrusion method, immersion, brush coating, etc. Although the quantity in particular to apply is not restricted, either, the thickness of the active material layer formed after removing carrier fluid by methods, such as desiccation, is the quantity of the grade usually preferably set to 0.01–2 mm 0.005–5 mm. A drying method in particular is not restricted, either, for example, desiccation by the exposure of desiccation by warm air, a hot wind, and a damp wind, vacuum drying, infrared rays (**), an electron beam, etc. is mentioned. Stress concentration usually happens, and a crack goes into an active material layer, or in the speed range of a grade where an active material layer does not exfoliate from a charge collector, a drying condition is prepared so that carrier fluid can be removed as soon as possible. The density of the

active material layer of an electrode may be raised by pressing the charge collector after desiccation. As for a pressing method, methods, such as the die press and a roll press, are mentioned.

[0035]5. The rechargeable lithium-ion battery of rechargeable lithium-ion battery this invention is manufactured in accordance with a conventional method using parts, such as a separator, if needed including the electrode for rechargeable lithium-ion batteries of an electrolysis solution or this invention. For example, it breaks [which piles up an anode and a negative electrode via a separator and it rolls according to cell shape], and puts into a battery container, and an electrolysis solution is poured in and obturated. The shape of a cell may be any, such as a coin type, cylindrical, a square shape, and a flat type.

[0036]As long as an electrolysis solution is used for a rechargeable lithium-ion battery, any may be sufficient as it, and it should just usually choose what exhibits the function as a cell according to the kind of active material. As an electrolyte, each lithium salt more publicly known than before can use it, for example, LiClO_4 , LiBF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, lower-fatty-acid lithium carboxylate, etc. are mentioned.

[0037]The solvent (electrolysis solution solvent) in which this electrolyte is dissolved will not be limited especially if generally used as an electrolysis solution solvent. Usually, the solvent which lactone, such as carbonate;gamma-butyrolactone, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate, contained is used.

[0038]

[Example]Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to this. Especially the part and % in this example are a weight reference as long as there is no notice.

[0039]Evaluation in an example and a comparative example was performed on condition of the following.

1. Let the rate of the binder which does not dissolve in the characteristic (gel content) electrolysis solution of a binder be gel content. After applying to a glass plate so that the polymer membrane of about 0.1-mm thickness can do the water of a binder, or organic liquefied substance dispersion liquid, vacuum drying was carried out at air-drying and 120 more ** at 120 ** for 2 hours for 24 hours. The weight D1 of the polymer membrane obtained here was measured. To the electrolysis solution which puts a film into the basket made at the 200-mesh SUS wire gauze after measurement, and is dissolving in ethylene carbonate/diethyl carbonate =50 / 50 (volume ratio in 20 **) mixed liquor by the concentration whose LiPF_6 is 1 mol/l. After being immersed at 60 ** for 72 hours, it filtered at a 200-mesh wire gauze, and the weight D2 of that to which vacuum drying of 120 ** of the insoluble matter which remained on the wire gauze was carried out for 2 hours was measured. (D2/D1) The value computed from the formula of $\times 100$ was made into gel content (%). It is a stable binder to an electrolysis solution, so that gel content is large.

[0040](Electrochemical stability: CV value) It measured with cyclic voltammetry. That is, after mixing the water of a binder, or organic liquefied substance dispersion liquid by acetylene black:binder =100:40 (weight ratio) and obtaining a uniform slurry, it applied to aluminium foil, vacuum drying was carried out at air-drying and 120 more ** at 120 ** for 2 hours, and the 50-micrometer-thick electrode was manufactured. This was made into the work electrode. Lithium metal foil was used for the counter electrode and the reference pole. As an electrolysis solution, LiPF_6 used for ethylene carbonate/diethyl carbonate =70/30 (volume ratio in 20 **) mixed liquor what was dissolved by the concentration which is 1 mol/l. The measuring instrument used the potentiostat (HA-301: made by Hokuto Denko Corp.), and the short form function generator (HB-111: made by Hokuto Denko Corp.). Sweep conditions measured the five continuation repetition at 70 ** by 5mV/sec in the onset potential 3V, the clinch potential 5V, and sweep speed, and a chopping-sea sweep, and

measured the current value per unit area of 4.6V (a CV value and a unit are $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). If the 5th CV value is below $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$, the binder has it. [electrochemically stable] The CV value was $138\mu\text{A}/\text{cm}^2$ as a result of measuring about polyvinylidene fluoride (PVDF).

[0041]2. The electrode manufactured by how to carry out the characteristic (bending) after-mentioned of the electrode is cut in 2 cm [in width] x length of 7 cm, The state of the coat of a bend portion when a stainless steel bar 0.7 mm in diameter is made a support and 180 degrees of centers (place of 3.5 cm) of the length direction are bent, It tests about the electrode piece of ten sheets, and the case where one or more cracks or peeling produces the case where a crack or peeling has not arisen at all in all ten sheets, in O and one or more sheets is estimated as x.

[0042]3. The characteristic of cell (elevated-temperature charge-discharge cycle characteristic) A negative-electrode examination from 0V to 1.2V by using an anode as metal lithium under 60 ** atmosphere using the coin type cell manufactured by the following methods an anode examination, By using a negative electrode as metal lithium, with the galvanostatic process of 0.4C from 3V to 4.2V The service capacity (unit =mAh/g: per active material) of 3 cycle eye, The service capacity (unit =mAh/g: per active material) of 30 cycle eye was measured, and the rate of the service capacity of 30 cycle eye over the service capacity of 3 cycle eye was computed by percentage. It is a result with them which has few decreases of capacity, so that this value is large. [sufficient]

[0043]The manufacture anode of the coin type cell was manufactured as follows. The anode slurry was uniformly applied to aluminium foil (20 micrometers in thickness) with the doctor blade method, respectively, and it dried with the dryer for 15 minutes at 120 **. After carrying out reduced pressure drying at 0.6kPa and 120 ** with a vacuum dryer for 2 hours, it compressed so that active material density served as $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ by a biaxial roll press, and the electrode with a thickness of 80 micrometers of an active material layer was obtained. The negative electrode applied the negative-electrode slurry to copper foil (18 micrometers in thickness), and it compressed so that active material density served as $1.5\text{g}/\text{cm}^3$, and also it manufactured it like the anode. Clip this anode and negative electrode in a circle 15 mm in diameter, and 18 mm in diameter. The separator which consists of 25-micrometer-thick porous membrane made from circular polypropylene is made to intervene, An active material layer counters mutually, and it arranges so that the aluminium foil or metal lithium of an anode may contact an exterior container base, Furthermore, the expanded metal was put in on copper foil of a negative electrode, or metal lithium, and it stored in the product coin type exterior container made from stainless steel (20 mm in diameter, 1.8 mm in height, and stainless steel 0.25 mm in thickness) which installed packing made from polypropylene. Into this container, the electrolysis solution was poured in so that air might not remain, packing made from polypropylene was made to pass, and the cap of 0.2-mm-thick stainless steel was put on the exterior container, it fixed to it, the battery can was closed, and the coin type cell (20 mm in diameter and about 2 mm in thickness) was manufactured. The electrolysis solution used for ethylene carbonate/diethyl carbonate =50 / 50 (volume ratio in 20 **) the solution which dissolved by the concentration whose LiPF_6 is 1 mol/l.

[0044](Example 1) 80 copies of 2-ethylhexyl acrylate, eight copies of acrylic acid, and 15 copies of methacrylonitriles underwater, The latex A which contains polymer particle a 28% according to the emulsion polymerization using sodium dodecylbenzenesulfonate as an emulsifier was obtained using ammonium persulfate as a polymerization initiator. The polymerization conversion for which it asked from solids concentration was about 100%. The latex A and one copy of carboxymethylcellulose sodium of a five copies of acetylene black and polymer particle a solid content 2-copy considerable amount are added to 92 copies of cobalt acid lithium, It mixed until it added water and became uniform enough so that the solids concentration of a slurry might furthermore be 70%, and the anode slurry was obtained. The positive electrode was manufactured by the above-mentioned method using this slurry, the lithium metal was used for the negative electrode and the cell was

manufactured. When the binder (polymer particle a), the electrode, and the cell were evaluated, the result of Table 1 was obtained.

[0045](Example 2) 84 copies of 2-ethylhexyl acrylate, two copies of methacrylic acid, The latex B which contains polymer particle b 30% like Example 1 was obtained except having used ten copies of methacrylonitriles, two copies of ethylene glycol dimethacrylate, and two copies of methoxy polyethylene-glycol methacrylate. Polymerization conversion was 99%. Except having used the latex B instead of the latex A, when the performance of the binder (polymer particle b), the positive electrode, and the cell was evaluated like Example 1, the result of Table 1 was obtained.

[0046](Example 3) The latex C which contains polymer particle c 25% was obtained like Example 2 except having used 84 copies of 2-ethylhexyl methacrylate instead of 2-ethylhexyl acrylate. Polymerization conversion was about 100%. Except having used the latex C instead of the latex A, when the performance of the binder (polymer particle c), the positive electrode, and the cell was evaluated like Example 1, the result of Table 1 was obtained.

[0047](Example 4) 300 copies of N-methyl-2-pyrrolidone (it may be hereafter called "NMP") was added to the latex A100 copy obtained in Example 1. It decompressed with the vacuum pump, stirring this mixed solution, it heated at 80 **, moisture was removed, and the NMP dispersing element A which contains polymer particle a 10% was obtained. Used the NMP dispersing element A instead of the latex A, used NMP instead of water, and used pregelatinization hydroxypropyl etherification starch instead of carboxymethylcellulose sodium, and also it is made to be the same as that of Example 1, When the binder (polymer particle a), the positive electrode, and the cell were evaluated, the result of Table 1 was obtained.

[0048](Example 5) Used the latex B instead of the latex A of Example 4, and also. The NMP dispersing element B which contains polymer particle b 10% was manufactured like Example 4, and when the binder (polymer particle b), the positive electrode, and the cell were evaluated like Example 4 using this, the result of Table 1 was obtained.

[0049](Comparative example 1) The latex P which contains polymer particle p 33% like Example 1 was obtained except having replaced with the methacrylonitrile and having used acrylonitrile. Polymerization conversion was 99%. Except having used the latex P instead of the latex A, when the binder (polymer particle p), the positive electrode, and the cell were manufactured and evaluated like Example 1, the result of Table 1 was obtained.

[0050](Comparative example 2) The NMP dispersing element Q which the amount of methacrylonitriles was made into zero copy, and also contains polymer particle q 10% like Example 5 was obtained. Polymerization conversion was about 100%. Except having used the NMP dispersing element Q instead of the NMP dispersing element B, when the binder (polymer particle q), the positive electrode, and the cell were evaluated like Example 5, the result of Table 1 was obtained.

[0051](Example 6) One copy of carboxymethylcellulose sodium was added, to 97 copies of natural graphite, water was added so that the solids concentration of a slurry might be 40% further, and to it, it fully mixed with three copies of polymer solid content of the latex A obtained in Example 1, and the slurry for negative electrodes was obtained to it. Using this slurry, by the above-mentioned method, the negative electrode was manufactured, the lithium metal was used for the anode and the cell was manufactured. When a binder (polymer particle a), the negative electrode, and a cell were evaluated, the result of Table 1 was obtained.

[0052](Example 7) When used the NMP dispersing element B instead of the latex A, and NMP was used instead of water and also a binder (polymer particle b), the negative electrode, and a cell were evaluated like Example 6, the result of Table 1 was obtained.

(Comparative example 3) Except having used the latex P instead of the latex A, like Example 6, when a binder (polymer particle p), the negative electrode, and a cell were evaluated, the result of Table 1 was obtained.

(Comparative example 4) When the NMP dispersing element Q was used instead of the NMP dispersing element B and also a binder (polymer particle q), the negative electrode, and a cell were

evaluated like Example 7, the result of Table 1 was obtained.

[0053]

[Table 1]

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
電極	正極	正極	正極	正極	正極	負極	負極	正極	正極	負極	負極
バインダーの特性											
ゲル含有率(%)	92	88	94	92	88	92	88	77	67	77	67
CV値($\mu A/cm^2$)	54	40	35	54	40	54	40	169	194	169	194
電極の特性											
折り曲げ	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
電池の特性											
高温充放電サイクル特性(%)	78	71	74	75	68	69	71	35	21	11	28

[0054] From the above result, the conventional binder containing acrylonitrile has the high electrochemical reactivity measured by valve flow coefficient in 70 **, and understands that the charge-discharge cycle characteristic in an elevated temperature is bad for the cell manufactured using such a binder. On the other hand, the binder of this invention has a methacrylonitrile instead of acrylonitrile.

Such a binder has low electrochemical reactivity and it turns out that the cell excellent in the charging and discharging characteristic in an elevated temperature can be given.

[0055]

[Effect of the Invention] Since it excels in electrolysis solution-proof nature and is electrochemically stable if the binder of this invention is used for electrode manufacture of a rechargeable lithium-ion battery, the lithium secondary battery which was excellent in the charge-discharge cycle characteristic in an elevated temperature of 60 **, and also was excellent also in the binding property with a charge collector can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](1) A structural unit of monofunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester monomer origin (a), It has a structural unit of ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid monomer origin (b), and a structural unit of methacrylonitrile monomer origin (c), (2) -- (structural unit (a) + structural unit (c)) / structural unit (b) =99.9 - 1.5 (weight ratio). (3) The sum total of a structural unit (a), a structural unit (b), and a structural unit (c) is 70 % of the weight or more to a whole structure unit of polymer, (4) A binder for lithium ion secondary cell electrodes which consists of polymer which does not have substantially a structural unit of ethylene nature hydrocarbon monomer origin, and a structural unit of diene system monomer origin.

[Claim 2]A binder composition for lithium ion secondary cell electrodes, wherein the binder according to claim 1 is distributing with particle state in carrier fluid of 80-350 ** of boiling points in atmospheric pressure.

[Claim 3]A slurry for lithium ion secondary cell electrodes containing a binder according to claim 1 and an active material.

[Claim 4]An electrode for rechargeable lithium-ion batteries by which it comes to hold an active material layer containing a binder according to claim 1 and an active material at a charge collector.

[Claim 5]A rechargeable lithium-ion battery which has the electrode according to claim 4.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110169

(P2002-110169A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	特許庁 (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	Z 5 H 0 2 9
	4/02		B 5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-225402 (P2001-225402)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年7月26日 (2001. 7. 26)	(72) 発明者	山川 雅裕 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-225456 (P2000-225456)	(72) 発明者	鈴木 隆雄 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平成12年7月26日 (2000. 7. 26)	(72) 発明者	山本 陽久 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用バインダーおよびその利用

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的安定性に優れたリチウムイオン二次電池電極製造用のバインダーを得る。

【解決手段】 (1) 単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位 (a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位 (b) およびメタクリロニトリルモノマー由来の構造単位 (c) を有し、(2) (構造単位 (a) + 構造単位 (c)) / 構造単位 (b) = 99.9 ~ 1.5 (重量比)、(3) 構造単位 (a)、構造単位 (b) および構造単位 (c) の合計がポリマーの全構造単位に対して70重量%以上であり、(4) エチレン性炭化水素モノマー由来の構造単位とジエン系モノマー由来の構造単位とを実質的に有さないポリマーからなるリチウムイオン二次電池電極用バインダーを用い、電池を製造する。

(2)

特開2002-110169

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)およびメタクリロニトリルモノマー由来の構造単位(c)を有し、(2) (構造単位(a)+構造単位(c))/構造単位(b)=99.9~1.5(重量比)、(3) 構造単位(a)、構造単位(b)および構造単位(c)の合計がポリマーの全構造単位に対して70重量%以上であり、(4) エチレン性炭化水素モノマー由来の構造単位とジエン系モノマー由来の構造単位とを實質的に有さないポリマーからなるリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項2】 請求項1記載のバインダーが、大気圧における沸点80~350℃の分散媒中に粒子状で分散していることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項3】 請求項1記載のバインダーと活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー。

【請求項4】 請求項1記載のバインダーと活物質とを含有する活物質層が集電体に保持されてなるリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項5】 請求項4記載の電極を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池電極用バインダーおよびその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコンや携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。そしてこれらの電源に用いられている二次電池にはリチウムイオン二次電池が多用されてきている。リチウムイオン二次電池には、リチウムイオンの溶解している電解液を用いるリチウムイオン二次電池のほか、電解液の代わりにゲル状の電解質を用いたリチウムポリマー二次電池、固体状の電解質を用いたソリッドタイプリチウム二次電池、リチウムイオンの移動を利用した非水系電気二重層コンデンサーなどがある。ところで、こうした携帯端末は、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んでいる。これに伴いリチウムイオン二次電池(以下、単に電池ということがある)に対しても、同様の要求がされており、更に低コスト化が強く求められている。従来よりリチウムイオン二次電池用電極(以下、単に電極ということがある)としては、活物質をバインダーによって集電体に保持したものが最も一般的に用いられている。こうした電極用バインダーとしてポリビニリデンフルオリド(以下、PVDFということがある)が工業的に多用されているが、PVDFを用いたバインダーは電池の高性能化に関して今日の要求レベルには十分な対応ができて

2

いない。これは、PVDFの結着性の低さに起因するものと鑑測される。

【0003】そこで、より高性能の電池を求めて、PVDFに替わるバインダーの開発が盛んに行われ、特にエチレン性不飽和カルボン酸エステルなどの極性基を有するモノマーを用いて製造されたポリマーが集電体と活物質との結着性に優れている点で広く研究されている。例えば、少なくともアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリルモノマーおよび酸成分を有するビニルモノマーを共重合して得られるポリマー(特開平8-287915号公報)をバインダーとして用いることが提案されている。このようなバインダーを用いて電池の正極や負極を製造すると、活物質と集電体との結着性や活物質同士の結着性がPVDFより良好なため、優れた電池性能、即ち良好な充放電サイクル特性と高い容量を得ることができる。また、このようなバインダーは、PVDFをバインダーとして用いるものに比較して、バインダー使用量が少量でも、活物質が集電体に保持されることから、軽量化が可能である。更に、バインダー原料であるポリマーが安価であることから低コスト化も可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したPVDFに替わるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位を含有するポリマーは、アクリロニトリルモノマー由来の構造単位を含有している。しかしながら、本発明者の検討の結果、アクリロニトリルモノマー由来の構造単位を含有するポリマーをバインダーとして製造された電極を用いた電池は、確かに20~25℃の室温条件での充放電サイクル特性には優れているものの、特に正極のバインダーとして使用した場合、60℃以上での充放電サイクル特性が大幅に低下することが判明した。そして、本発明者らは、この原因が、バインダーの電気化学的反応性の高さにあると推察した。

【0005】本発明者らは、高温での充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得るべく鋭意研究した結果、電極用バインダーとして、サイクリックボルタンメトリー(以下、CVということがある)により測定された電気化学的反応性の低い特定なポリマーを用いると、電池の高温での充放電サイクル特性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、第一の発明として、(1) 単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)およびメタクリロニトリルモノマー由来の構造単位(c)を有し、(2) (構造単位(a)+構造単位(c))/構造単位(b)=99.9~1.5(重量比)、(3) 構造単位(a)、構造単位(b)および構

(3)

特開2002-110169

3

4

造単位(c)の合計がポリマーの全構造単位に対して70重量%以上であり、(4)エチレン性炭化水素モノマー由来の構造単位とジエン系モノマー由来の構造単位とを実質的に有さないポリマーからなるリチウムイオン二次電池電極用バインダーが提供され、第二の発明として、当該バインダーが、大気圧における沸点80〜350℃の分散媒中に粒子状で分散していることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物が提供され、第三の発明として当該バインダーと活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリーが提供され、第四の発明として、バインダーと活物質とを含有する活物質層が集電体に保持されてなるリチウムイオン二次電池用電極が提供され、第五の発明として、当該電極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳述する。

1. バインダー

本発明のバインダーは、単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)（以下、(a)ということがある）とエチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)（以下、(b)ということがある）とメタクリロニトリルモノマー由来の構造単位(c)（以下、(c)ということがある）を有するポリマーである。((a)+(c))/(b)は、99.9〜1.5、好ましくは99.5〜2であり、より好ましくは99〜2である（重量比）。また、(a)、(b)および(c)の合計の割合は、ポリマーの全構造単位中70重量%以上、好ましくは80重量%以上である。

【0008】また本発明に関わるポリマーは、エチレンやプロピレンなどのエチレン性炭化水素モノマー由来の構造単位、およびブタジエンやイソプレンなどのジエンモノマー由来の構造単位を実質的に含まないものである。これらの構造単位を有する場合、電気化学的安定性が低下することがある。

【0009】本発明に関わるポリマーは、その全構成単位中、30重量%未満、好ましくは20重量%未満の割合で、エチレン性炭化水素モノマー由来の構造単位やジエンモノマー由来の構造単位以外の構造単位であって、かつ(a)、(b)および(c)以外の構造単位を任意の構造単位として有しても良い。最も好ましい任意の構造単位として、多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位（以下、(d)ということがある）とジビニルベンゼンなどの架橋性モノマー由来の構造単位を挙げることができる。なお、「多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー」とは、エチレン性不飽和結合を少なくとも2つ含むカルボン酸エステルモノマーのことを言う。本発明に関わるポリマー中には、任意の構造単位のうち、(d)と架橋性モノマー由来の構造単位以外の構造単位（以下、その他の構造単位

位という）も存在させることはできるが、その割合は、ポリマーの全構造単位に対して、30重量%未満、好ましくは20重量%未満、より好ましくは15重量%未満の割合である。高い電気化学的安定性を確保するためには、その他の構造単位は実質的に存在しないのが最も望ましい。

【0010】本発明において、単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(a)を与えるモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアルキル基が置換基を有していてもよいアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのアルキル基が置換基を有していてもよいメタクリル酸アルキルエステル；

【0011】クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのアルキル基が置換基を有していてもよいクロトン酸アルキルエステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのジアルキルアミノ基含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、およびフェノキシエチルアクリレートなどのアルコキシ基含有モノカルボン酸エステル；アクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸アルキルエステルのアルキル基にリン酸残基、スルホン酸残基、ホウ酸残基などを有する（メタ）アクリル酸エステル；などが挙げられる。これらの単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーの中でも、アクリル酸アルキルエステルやメタアクリル酸

(4)

特開2002-110169

5

アルキルエステルが好ましく、これらのアルキル部分の炭素数は1~12、好ましくは2~8であるものが特に好ましい例として挙げられる。これらの単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0012】本発明において、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位(b)を与えるモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーやマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーが挙げられる。これらの中でも特にアクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。本発明において(c)を与えるモノマーは、メタクリロニトリルである。メタクリロニトリルモノマー由来の構造単位を有するものは、70℃でのCV測定で電気化学的反応性が低く、このようなバインダーを用いて得られた電池は、高温での充放電サイクル特性が良好である。

【0013】本発明のバインダーは、上記(a)、

(b)および(c)以外に、多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位(d)を有するポリマーが好ましい。このような(d)を与えるモノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル；ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル；トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、ヘプタエチレングリコールジメタクリレート、オクタエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ペンタプロピレングリコールジメタクリレート、ヘキサプロピレングリコールジメタクリレート、ヘプタプロピレングリコールジメタクリレート、オクタプロピレングリコールジメタクリレートなどのポリアルキレングリコールジメタクリレートや、これらのメタクリレートの一部をアクリレートに変えた化合物；などが挙げられる。

(d)は、本発明のバインダーであるポリマーの全構造単位に対して30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、かつ0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の割合で存在すると、安定した高温での充放電サイクル特性が得られるので好ましい。

【0014】本発明のバインダーとして用いる好ましい

6

ポリマーの具体例を以下に示す。これらは架橋ポリマーでも架橋ポリマーであっても良いが、耐電解液性などに優れる傾向にあるため、架橋ポリマーであるのが好ましい。架橋ポリマーは、適当量の架橋性モノマー存在下で以下に例示するポリマーを製造することで得られる。アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸エチル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ブチル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/エチレングリコールジメタクリレート/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ヒドロキシプロピル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ジエチルアミノエチル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、クロトン酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/クロトン酸エチル/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸エチル/ポリエチレングリコールジアクリレート/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ブチル/ジビニルベンゼン/アクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/マレイン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/イタコン酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/イタコン酸/メタクリロニトリルコポリマー

【0015】アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸エチル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ブチル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/エチレングリコールジメタクリレート/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ヒドロキシプロピル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、クロトン酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/クロトン酸エチル/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸エチル/ポリエチレングリコールジアクリレート/メタクリル酸/メタクリロニトリルコポリマー

(5)

特開2002-110169

7

8

【0016】アクリル酸2-エチルヘキシル/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸エチル/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ブチル/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/エチレングリコールジメタクリレート/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、メタクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ヒドロキシプロピル/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、クロトン酸2-エチルヘキシル/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/クロトン酸/メタクリル酸エチル/ポリエチレングリコールジアクリレート/クロトン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸エチル/イタコン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸ブチル/イタコン酸/メタクリロニトリルコポリマー、アクリル酸2-エチルヘキシル/エチレングリコールジメタクリレート/イタコン酸/メタクリロニトリルコポリマーが挙げられる。

【0017】更に、電池が60℃での充放電サイクル特性にも優れているためには、バインダーが60℃で電気化学的に安定であることが重要である。この電気化学的安定性は、サイクリックボルタンメトリーにより測定することができる。この方法によれば、検体中に一定速度で電位を走査し、酸化反応や還元反応が生じた場合、ピーク電流値が求められる。このピーク電流値が高いほど、酸化反応や還元反応を生じさせる物質が検体中に含まれることになる。二次電池に用いるバインダーは、繰り返しの充放電にさらされる。サイクリックボルタンメトリー(CV)を繰り返した場合、次第に高いピーク電流値を示すようなバインダーを用いて製造された電極は、充放電により酸化反応または還元反応を起こしやすいため、そのような電極を用いても充放電特性に劣る電池しか与えられない。従って、本発明のバインダーは70℃雰囲気でのCV測定(測定法は後記)で、3ボルトから5ボルトまでの電位走査を5回繰り返したときの5回目の4.6ボルトにおける電流値が、 $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは、 $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下である。

【0018】こうした本発明のバインダーは、任意の液状媒体中に粒子の形状で分散された後述する本発明のバインダー組成物として使用することができるほか、有機溶剤に溶解したバインダー組成物として用いることもできる。また他のバインダーと併用して用いることもできる。

【0019】2. バインダー組成物

10

20

30

40

50

本発明においてバインダー組成物は、上述した本発明のバインダーが粒子の形状で特定の分散媒中に分散されている。本発明のバインダー組成物中、ポリマー粒子量は、固形分量で、組成物重量に基づき0.2~80重量%、好ましくは0.5~70重量%、より好ましくは0.5~60重量%である。

【0020】本発明のバインダー組成物に用いるバインダー粒子は、単一ポリマーからなる粒子であっても、2種以上のポリマーからなる複合ポリマー粒子であってもよい。複合ポリマー粒子は異形構造をとるが、この異形構造とは、通常ラテックス分野でコアシェル構造、複合構造、局在構造、たるま状構造、いいたく状構造、ラズベリー状構造などと言われる構造(「接着」34巻1号第13~23頁記載、特に第17頁記載の図6参照)である。

【0021】本発明のバインダー組成物中、バインダーであるポリマーが粒子として存在していることは透過型電子顕微鏡や光学顕微鏡などにより確認すればよい。粒子の体積平均粒径は、 $0.001\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ である。体積平均粒径はコールターカウンターやマイクロトラックを用いて測定することができる。

【0022】本発明のバインダー組成物を製造する方法は特に制限されない。分散媒が有機液状物質である場合は、製造効率の良さなどから、通常の方法によってポリマー粒子が水に分散されたポリマーの水分散体を製造した後、ポリマーの水分散体中の水を特定の有機液状物質に置換する方法が挙げられる。置換方法としては、ポリマーの水分散体に有機分散媒を加えた後、分散媒中の水分を蒸留法、分散媒相転換法などにより除去する方法などが挙げられる。

【0023】ポリマーの水分散体(以下、ラテックスと言うことがある)の製造方法は特に制限されず、乳化重合法や懸濁重合法によって製造することができる。このほか、分散重合法によって直接本発明のバインダー組成物を製造することもできる。乳化剤や分散剤、重合開始剤、重合助剤などの添加剤や、重合温度や時間などの重合条件も一般的に用いられるものを任意に選択すれば良く、その使用量も一般的な量でよい。また、重合に際しては、シード粒子を採用する、いわゆるシード重合もできる。バインダーが複合ポリマー粒子であるものを得るには、例えば、任意の1種以上のモノマー成分を常法により重合し、引き続き、残りの1種以上のモノマー成分を添加し、常法により重合させる方法(二段重合法)などを採用すれば良い。また、ポリマーの水分散体は、適当な塩基性水溶液を加えて、pHを4~11、好ましくは5~9の範囲に調整すると、集電体と活物質との結着性を向上させるため好ましい。

【0024】本発明のバインダー組成物の調製に用いる分散媒は、水であっても有機液状物質であってもよく、

(5)

特開2002-110169

9

19

通常、大気圧における沸点が80～350℃、好ましくは100～300℃の分散媒が選ばれる。有機液状物質の中で好ましい分散媒としては次のものが例示される。尚、分散媒名の後の()内の数字は大気圧での沸点(℃)であり、小数点以下を四捨五入又は切り捨てた値である。

【0025】n-ドデカン(216)、デカヒドロナフタレン(189～191)およびテトラリン(207)などの炭化水素類；2-エチル-1-ヘキサノール(184)および1-ノナノール(214)などのアルコール類；ホロン(197)、アセトフェノン(202)およびイソホロン(215)などのケトン類；酢酸ベンジル(213)、酪酸イソベンチル(184)、γ-ブチロラクトン(204)、乳酸メチル(143)、乳酸エチル(154)および乳酸ブチル(185)などのエステル類；o-トルイジン(200)、m-トルイジン(204)およびp-トルイジン(201)などのアミン類；N-メチル-2-ピロリドン(202)、N,N-ジメチルアセトアミド(194)およびジメチルホルムアミド(153)などのアミド類；ならびにジメチルスルホキシド(189)およびスルホラン(287)などのスルホキシド・スルホン類などが挙げられる。分散媒としては、特に、水、N-メチル-2-ピロリドン、乳酸メチル、乳酸エチルが好ましい。

【0026】本発明のバインダー組成物は、電解液に対する溶解性が低いことが、電極の結着持続性の点から好ましい。結着持続性は充放電サイクル特性に影響し得る。電解液への溶解性は、バインダーポリマーのゲル含有率で表される。このゲル含有率は、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=50/50(20℃での体積比)混合液に1:1PF₆が1モル/リットルの濃度で溶解している電解液に対するポリマーの不溶分百分率で表される。本発明のバインダーポリマーのゲル含有率は、50～100重量%、好ましくは60～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。ゲル含有率がこの範囲であると、充放電サイクル特性が良好である。

【0027】また、本発明においてはバインダー組成物に、後述する電池電極用スラリーの塗料性を向上させる粘度調整剤や流動化剤などの添加剤を併用することができる。これらの添加剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー並びにこれらのアンモニウム塩およびアルカリ金属塩、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムなどのポリ(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性

ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、エチレン-ビニルアルコールコポリマー、酢酸ビニルポリマー；ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンのようなフッ素系ポリマー；などが挙げられる。これらの添加剤の使用割合は、必要に応じて自由に選択することができる。また、これらのポリマーはバインダー組成物中で溶解していても良く、粒子形状である必要はない。これらの中でも、最終的に電極に残留する添加剤については、電気化学的安定性の高い添加剤を使用するのが特に好ましい。

【0028】3. 電池電極用スラリー

本発明の電池電極用スラリーは、本発明のバインダーと、後述する活物質や必要に応じて用いられる添加剤とを含有するものである。その調製方法は特に制限されず、例えば、本発明のバインダーを任意の媒体に溶解又は分散させたものと活物質や添加剤とを混合すればよい。本発明の電池電極用スラリーの中でも、特に本発明のバインダー組成物と活物質とを含有するものは、充放電特性に優れ好ましい。

【0029】活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMC(メソカーボンマイクロビーズ)、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子、複合金属酸化物やその他の金属酸化物などが例示される。

【0030】正極活物質としては、TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₃、Cu₂V₂O₆、非晶質V₂O₅、P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃などの金属酸化物や金属酸化物、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄などのリチウム含有複合金属酸化物などが例示される。尚、これらの金属化合物を構成する元素の組成比は化学式組成からずれている場合が多い。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

【0031】本発明の電池電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、バインダーに対して重量基準で1～1000倍、好ましくは2～500倍、より好ましくは3～500倍になるように配合する。活物質量が少なすぎると、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が多すぎると活物質が電極体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに分散媒である水や有機液状物質を追加して電極体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。

【0032】必要に応じて、本発明のスラリーにはバインダー組成物の項で例示したのと同じ粘度調整剤や流動化剤を添加してもよく、また、グラファイト、活性炭な

(7)

特開2002-110169

11

どのカーボンや金属粉のような導電材等を、本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。

【0033】4. リチウムイオン二次電池電極

本発明の電極は、上記本発明のバインダーと活物質とを含有する活物質層が集電体に保持されてなるものである。このような電極は、例えば上述した本発明のスラリーを金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して集電体表面に活物質を固定することで製造される。本発明の電極は、正極、負極何れであってもよいが、特に正極を用いた時に著効を示す。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものを用いる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものを用いる。

【0034】スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、分散媒を乾燥等の方法によって除去した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005～5mm、好ましくは0.01～2mmになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く分散媒が除去できるように調整する。さらに、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質層の密度を高めても良い。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が

【0035】5. リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液や本発明のリチウムイオン二次電池用電極を含み、必要に応じてセパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造されるものである。例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、コイン型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0036】電解液は通常、リチウムイオン二次電池に用いられるものであればいずれでもよく、活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$

12

N. 低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0037】この電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されるものではない。通常、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチラクトンなどのラクトン類等が含有された溶媒が用いられる。

【0038】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。

【0039】実施例および比較例中の評価は以下の条件にて行った。

1. バインダーの特性

（ゲル含有率）電解液に溶解しないバインダーの割合をゲル含有率とする。バインダーの水又は有機液状物質分散液を約0.1mm厚のポリマー膜ができるようにガラス板に塗布した後、120℃で24時間風乾し、さらに120℃で2時間真空乾燥した。ここで得られたポリマー膜の重量D1を測定した。測定後、膜を200メッシュSUS金網で作った籠に入れ、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=50/50（20℃での体積比）混合液に10分浸漬し、60℃で72時間浸漬した後、200メッシュ金網で濾過して、金網上に残留した不溶分を120℃、2時間真空乾燥させたものの重量D2を測定した。（D2/D1）×100の計算式から算出される値をゲル含有率（%）とした。ゲル含有率が大きいほど電解液に対して安定なバインダーである。

【0040】（電気化学的安定性：CV値）サイクリックボルタムメトリーで測定した。すなわち、バインダーの水又は有機液状物質分散液をアセチレンブラック：バインダー=100：40（重量比）で混合し、均一なスラリーを得たのち、アルミニウム箔に塗布し、120℃で2時間風乾し、さらに120℃で真空乾燥し、50μmの厚さの電極を製造した。これを作用電極とした。対極および参照極にはリチウム金属箔を用いた。電解液としてはエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=70/30（20℃での体積比）混合液に10分浸漬し、60℃で72時間浸漬した後、200メッシュ金網で濾過して、金網上に残留した不溶分を120℃、2時間真空乾燥させたものの重量D2を測定した。（D2/D1）×100の計算式から算出される値をゲル含有率（%）とした。ゲル含有率が大きいほど電解液に対して安定なバインダーである。

13

である。尚、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) について測定を行った結果、CV値は $138 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

【0041】2. 電極の特性

(折り曲げ) 後述する方法で製造した電極を幅 $2 \text{ cm} \times$ 長さ 7 cm に切り、長さ方向の中央(3.5 cmのところ)を直径 0.7 mm のステンレス棒を支えにして 180° 折り曲げたときの折り曲げ部分の塗膜の状態を、10枚の電極片についてテストし、10枚すべてにひび割れ又は割れが全く生じていない場合を○、1枚以上に1カ所以上のひび割れ又は割れが生じた場合を×と評価する。

【0042】3. 電池の特性 (高温充放電サイクル特性)

以下の方法で製造したコイン型電池を用いて 60°C 雰囲気下、負極試験は正極を金属リチウムとして 0 V から 1.2 V まで、正極試験は、負極を金属リチウムとして 3 V から 4.2 V まで、 0.4 C の定電流法によって3サイクル目の放電容量(単位= mAh/g : 活物質当たり)と、30サイクル目の放電容量(単位= mAh/g : 活物質当たり)を測定し、3サイクル目の放電容量に対する30サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいくほど容量減が少なく良い結果である。

【0043】コイン型電池の製造

正極は以下のようにして製造した。正極スラリーをアルミニウム箔(厚さ $20 \mu\text{m}$)に、それぞれドクターブレード法によって均一に塗布し、 120°C で15分間乾燥機で乾燥した。更に真空乾燥機にて 0.6 kPa 、 120°C で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮し、活物質層の厚さ $80 \mu\text{m}$ の電極を得た。負極は、負極スラリーを銅箔(厚さ $18 \mu\text{m}$)に塗布し、活物質密度が $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮した他は、正極と同様にして製造した。この正極および負極を直径 15 mm の円形に切り抜き、直径 18 mm 、厚さ $25 \mu\text{m}$ の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質層が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔又は金属リチウムが接触するように配置し、さらに負極の銅箔又は金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製コイン型外装容器(直径 20 mm 、高さ 1.8 mm 、ステンレス鋼厚さ 0.25 mm)中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介させて外装容器に厚さ 0.2 mm のステンレス鋼のキャップを被せて固定し、電池缶を封止して、直径 20 mm 、厚さ約 2 mm のコイン型電池を製造した。電解液はエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート $= 50/50$ (20°C での体積比)に 1 M LiPF_6 が $1 \text{ mol}/\text{リットル}$ の濃度で溶解

(8)

特開2002-110169

14

した溶液を用いた。

【0044】(実施例1) アクリル酸2-エチルヘキシル 80 部、アクリル酸 8 部、及びメタクリロニトリル 15 部を、水中で、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用い、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた乳化重合によりポリマー粒子aを 28% 含むラテックスAを得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ 100% であった。コバルト酸リチウム 92 部に、アセチレンブラック 5 部、ポリマー粒子a固形分 2 部相当量のラテックスA及びカルボキシメチルセルロースナトリウム 1 部を加え、さらにスラリーの固形分濃度が 70% になるように水を加えて十分に均一になるまで混合して正極スラリーを得た。このスラリーを用いて上述の方法により正電極を製造し、負極にリチウム金属を用いて電池を製造した。バインダー(ポリマー粒子a)、電極および電池を評価したところ、表1の結果が得られた。

【0045】(実施例2) アクリル酸2-エチルヘキシル 84 部、メタクリル酸 2 部、メタクリロニトリル 10 部、およびエチレングリコールジメタクリレート 2 部、およびメトキシポリエチレングリコールメタクリレート 2 部を用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリマー粒子bを 30% 含むラテックスBを得た。重合転化率は 99% であった。ラテックスAの代わりにラテックスBを用いた以外は、実施例1と同様にしてバインダー(ポリマー粒子b)、正電極および電池の性能を評価したところ、表1の結果が得られた。

【0046】(実施例3) アクリル酸2-エチルヘキシルの代わりにメタクリル酸2-エチルヘキシル 84 部を用いたこと以外は実施例2と同様にして、ポリマー粒子cを 25% 含むラテックスCを得た。重合転化率はほぼ 100% であった。ラテックスAの代わりにラテックスCを用いた以外は、実施例1と同様にしてバインダー(ポリマー粒子c)、正電極および電池の性能を評価したところ、表1の結果が得られた。

【0047】(実施例4) 実施例1で得たラテックスA 100 部に、N-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」ということがある) 300 部を加えた。該混合溶液を攪拌しながら真空ポンプにて減圧し、 80°C に加熱して、水分を除去し、ポリマー粒子aを 10% 含むNMP分散体Aを得た。ラテックスAの代わりにNMP分散体Aを用い、水の代わりにNMPを用い、カルボキシメチルセルロースナトリウムの代わりに α -化ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉を用いた他は、実施例1と同様にして、バインダー(ポリマー粒子a)、正電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

【0048】(実施例5) 実施例4のラテックスAの代わりにラテックスBを用いた他は、実施例4と同様にして、ポリマー粒子bを 10% 含むNMP分散体Bを製造し、これを用いて実施例4と同様に、バインダー(ポリ

(9)

特開2002-110169

15

マー粒子b)、正電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

【0049】(比較例1)メタクリロニトリルに代えてアクリロニトリルを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリマー粒子pを3%含むラテックスPを得た。重合転化率は9%であった。ラテックスAの代わりにラテックスPを用いた以外は、実施例1と同様にしてバインダー(ポリマー粒子p)、正電極および電池を製造し、評価したところ表1の結果が得られた。

【0050】(比較例2)メタクリロニトリルを0部とした他は、実施例5と同様にしてポリマー粒子qを10%含むNMP分散体Qを得た。重合転化率はほぼ10%であった。NMP分散体Bの代わりにNMP分散体Qを用いた以外は、実施例5と同様にしてバインダー(ポリマー粒子q)、正電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

【0051】(実施例6)天然黒鉛97部に、実施例1で得られたラテックスAのポリマー固形分3部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム1部を加え、さらにスラリーの固形分濃度が40%となるように水を加えて十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを用いて上述の方法によって負電極を製造し、正極にリチウム金属を用いて電池を製造した。バインダー(ポリマー粒子a)、負電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

【0052】(実施例7)ラテックスAの代わりにNMP分散体Bを用い、水の代わりにNMPを用いた他は、実施例6と同様にして、バインダー(ポリマー粒子b)、負電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

(比較例3)ラテックスAの代わりにラテックスPを用いた以外は、実施例6と同様にして、バインダー(ポリマー粒子p)、負電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

(比較例4)NMP分散体Bの代わりにNMP分散体Qを用いたほかは、実施例7と同様にして、バインダー(ポリマー粒子q)、負電極および電池を評価したところ表1の結果が得られた。

【0053】

【表1】

16

	比較例				実施例				電極の特性	電極の特性	電極の特性	電池の特性	高温充放電サイクル特性(%)
	1	2	3	4	1	2	3	4					
電極	正極	正極	負極	負極	正極	正極	正極	負極					
バインダーの特性													
ゲル含有率(%)	92	67	77	57	88	92	94	92					
CV値($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	54	194	163	194	40	54	35	54					
電極の特性													
折り曲げ	○	×	×	×	○	○	○	○					
電池の特性													
高温充放電サイクル特性(%)	78	21	11	28	71	71	74	75					

【0054】以上の結果から、アクリロニトリルを含有する従来のバインダーは、70℃でのCVにより測定された電気化学的反応性が高く、このようなバインダーを用いて製造された電池は、高温での充放電サイクル特性が悪いことが判る。一方、本発明のバインダーは、アクリロニトリルの代わりにメタクリロニトリルを有するものであり、このようなバインダーは電気化学的反応性が低く、高温での充放電特性に優れた電池を与えることができることが判る。

【0055】

【発明の効果】本発明のバインダーをリチウムイオン二次電池の電極製造に用いると、耐電解液性に優れ、電気化学的にも安定なので、60℃の高温での充放電サイクル特性に優れ、更に集電体との結着性にも優れたリチウム二次電池を製造することができる。

(10)

特開2002-110169

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL02
AL03 AL06 AL07 AL08 AL16
AM03 AM05 AM07 DJ07 DJ08
EJ14 HJ01 HJ14
5H050 AA07 BA17 CA02 CA08 CA09
CA11 CA20 CA22 CB02 CB03
CB07 CB08 CB09 CB22 DA11
EA28 FA17 HA01 HA14